

**(54) REGENERATING DEVICE****(11) 56-66692 (A)** (43) ~~5.6.1981~~ (19) JP

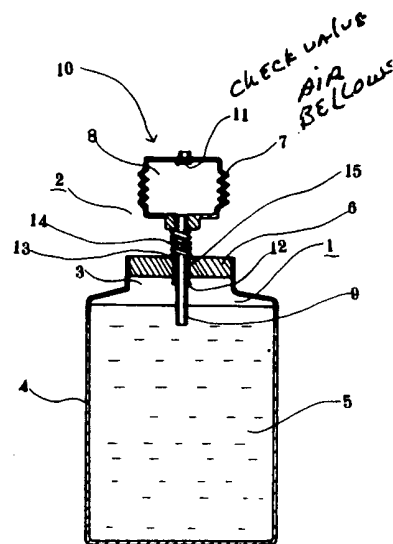
(21) Appl. No. 54-141047 (22) 31.10.1979

(71) TSUCHIYA SEISAKUSHO K.K. (72) TAKEJI YOKO(1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> F28D17/00, F28F23/02

**PURPOSE:** To facilitate taking-out of heat when required by providing a means for starting heat release, equipped with an air reservoir, on the upper cover of a container wherein a regenerative material placed under over-cooled condition so as to prolong the time of retaining regeneration is charged.

**CONSTITUTION:** The regenerating device 10 is constituted by a regenerating part 1 formed of the container 4 charged with the regenerative material 5 and an opening 3 wherein the cover body 6 is arranged and by the means 2 for starting heat release formed of a bellows 7, the air reservoir 8 and a communicating pipe 9 communicating with the reservoir. And the air reservoir 8 is provided with a check valve 11 which is capable of sending flow only inward, while on the outer periphery of the communicating pipe 9 is provided a stopper 12. Moreover, the communicating pipe 9 is inserted into a piercing hole 13 made in the cover body 6 of the regenerating part 1, while a coil spring 14 is provided, in the compressed state, between the air reservoir 8 and the upper surface of the cover body 6. When the air reservoir 8 is pressed downward, the air flows into the regenerative material 5 and crystals are generated, and the regenerating device 10 releases the heat of congelation as the crystals grow and congeal.



126/263.03  
126/263.04

⑭ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—66692

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>  
F 28 D 17/00  
F 28 F 23/02

識別記号

庁内整理番号  
7038—3L  
7380—3L

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ 蓄熱装置

⑯ 特 願 昭54—141047

⑰ 出 願 昭54(1979)10月31日

⑱ 発 明 者 余湖武二  
富士見市鶴瀬西2—9—152—4  
06

⑲ 発 明 者 市原孝之

狭山市狭山台1—31狭山台団地  
1—9—306

⑳ 出 願 人 株式会社土屋製作所  
東京都豊島区東池袋4丁目6番  
3号

明 細 書

1. 発明の名称

蓄熱装置

2. 特許請求の範囲

1. 通孔を設けた箱体を有する容器内に蓄熱材を充填し、一方端に可撓性材で形成した空気管を連結した連通管を、箱体の通孔に貫挿させ、空気管と箱体上面との間にスプリングを配設するとともに箱体下面と連通管先端との間の連通管外周にストッパを設け、連通管先端を容器内の蓄熱材内に挿設し、前記空気管に空気管外方から内方へのみ流通させる逆止弁を設けた蓄熱装置。

2. 融融含水塩から成る蓄熱材を有する上記第1項記載の蓄熱装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱を蓄積し必要時にこれを取り出すようにした蓄熱装置に関する。

蓄熱装置は、たとえば無機含水塩のような蓄熱材を有して成り、蓄熱材を溶融させて熱を蓄積し、これを凝固させて熱を取り出すようにしたものである。このような装置において、蓄熱時間を延長させるため、すなわち液相状態を長く保つために蓄熱材を過冷状態にし、この状態で熱を保持させるようにすることが考えられる。しかしながら、過冷状態から固相状態へ移行させる手段を設けないと、必要時に発熱させることができない。

したがって本発明は、発熱開始手段を設けた蓄熱装置を提供するものである。

実施例により説明すると、図は本発明の蓄熱装置10であって、蓄熱部1と発熱開始手段2とから成る。蓄熱部1は、開口3を備えた容器4内に蓄熱材5を充填し開口3に箱体6を配設して形成される。

発熱開始手段2は、ペローズ7を備え、可撓性材で形成された空気管8とこれに連通する連通管9とを有する。空気管8には、空気管8内

126/263. 3

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-22194

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月30日

F 28 D 20/00  
C 09 K 5/06  
F 28 F 23/02

D-7330-3L  
6755-4H  
7380-3L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱エネルギー貯蔵装置

⑰ 特 願 昭59-141446

⑱ 出 願 昭59(1984)7月10日

⑲ 発 明 者 大 前 富 士 雄 岩国市室の木町1丁目2番6号  
⑲ 発 明 者 齊 藤 信 幸 山口県熊毛郡熊毛町大字樋口1478  
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社  
⑲ 代 理 人 弁理士 山 口 和

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱エネルギー貯蔵装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 親水性多糖類及び無機塩水和物からなる熱エネルギー貯蔵物を充填した密閉容器、該熱エネルギー貯蔵物に対し自在に接触できるように取り付けられた刺激体とから構成され、刺激体には熱エネルギー貯蔵物及び結晶化剤とが充填されており、かつその熱エネルギー貯蔵物の少なくとも一部は密閉容器内の熱エネルギー貯蔵物と直接的に接触できるよう外部に露出していることを特徴とする熱エネルギー貯蔵装置。

(2) 熱エネルギー貯蔵物を構成する親水性多糖類が、ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキル化グアガム及びキサンタンガムから選ばれた特許請求の範囲第1項記載の熱エネルギー貯蔵装置。

(3) 熱エネルギー貯蔵物を構成する無機塩水和

物が酢酸ナトリウム3水和物又は硫酸ナトリウム10水和物である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の熱エネルギー貯蔵物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱エネルギーを貯蔵することができ、必要となつた時にはいつでも貯蔵されている熱エネルギーを取り出すことのできる熱エネルギー貯蔵装置に関する。

(従来技術)

近年エネルギー資源の逼迫と共に、無尽蔵のエネルギー源である太陽光を利用して、昼間に熱エネルギーを貯蔵し、夜間に放出させる熱サイクルシステムが検討されはじめている。このような用途に利用される熱エネルギー貯蔵物としては、水や砕石などで代表される顕熱型と無機塩水和物や有機の結晶性物質が起こす融解等の相変化潜熱を利用する潜熱型とが存在する。ところで前者は熱エネルギー貯蔵装置の容量や重量が相当大きくなり、

又熱の放出に伴い熱エネルギー貯蔵物自体の温度が低下したり、更にそれが置かれている環境の温度変化により勝手に熱を放出してしまうという問題がある。一方後者は相変化潜熱が大きいので装置をコンパクト化でき、しかも放熱に伴う熱エネルギー貯蔵物自体の温度低下は小さいという利点がある。しかしこの潜熱型も前者の顕熱型と同じくそれが置かれている環境温度の変化により勝手に熱を放出してしまうという問題がある。このような特性は、例えば農業用途のように可能な限り温度を一定に保つ用途には有用なものの、利用者が任意の時期、任意の温度条件下で初めて熱の放出を行わせしめる用途には不都合である。すなわち最近流行の使い捨てカイロのように、所望の時期に熱を放出させる用途には使用できない。このことは多くの潜熱型熱エネルギー貯蔵物の使用可能性を狭める原因になっている。

ところが最近になつて無機塩水和物にキサンタンガムを添加することによつて、熱エネルギーを貯蔵した状態で非常に安定であり、利用者が定め

る任意の時期及び任意の温度条件下で自在に貯蔵熱エネルギーを放出させることができることが示された（特開昭59-53578号）。すなわち同公報には、酢酸ナトリウム3水和物に代表される無機塩水和物とキサンタンガムからなる熱エネルギー貯蔵物に熱エネルギーを長期的に貯蔵できること及びその貯蔵熱エネルギーを取り出すには単結晶や尖鋭物のような核形成源を外部から導入させるか微弱電流を流せばよいことが開示されている。

（発明が解決しようとする問題点）

そこで本発明者らは、前記公報の技術につき具体的に検討を行つたところ、貯蔵されている熱エネルギーを取り出すには前記の各方法では極めて不安定な再現性しか示さないことが判つた。例えば尖鋭物でもつて熱エネルギー貯蔵物の表面を刺激する場合には、刺激を受ける熱エネルギー貯蔵物の表面部分は水分が略消失して硬い皮膜状になつており、例えば密閉系の容器に入られて水分とのバランスが安定しており硬い皮膜状の表面を有しない熱エネルギー貯蔵物の場合に

は、尖鋭物でもつて刺激しても核形成を生じず、したがつて熱エネルギーの放出は生じないことが判つた。すなわち尖鋭物による刺激にたよる方法においては、熱エネルギー貯蔵物は常に何らかの形で外気と接触して表面部分の水分を蒸発させるような状態下で使用しなければならないことを意味し、当然ながら長期間使用すると水分消失による組成変化によつて初期性能が低下するという問題がある。又密閉容器で使用できないことから実用上の問題もある。一方電流による刺激は、理由は不明ながら確実に核形成を再現させることはできない。これらの方法に比較して単結晶を熱エネルギー貯蔵物に放り込む方法は、確かに核形成を促進させて熱エネルギーの放出を行わせしめるが、工業的に連続して単結晶のような核形成源を添加する方法は難しい。

本発明者らは、かかる点から工業的に連続して単結晶のような核形成源を熱エネルギー貯蔵物に与える装置が得られないか鋭意検討を重ね、本発明に到達したものである。

（発明の構成及び概要）

すなわち本発明は親水性多糖類及び無機塩水和物とからなる熱エネルギー貯蔵物を充填した密閉容器、該熱エネルギー貯蔵物に対し自在に接触できるように取り付けられた刺激体から構成され、刺激体には熱エネルギー貯蔵物及び結晶化剤とが充填されており、かつその熱エネルギー貯蔵物の少なくとも一部は密閉容器内の熱エネルギー貯蔵物と直接的に接触できるよう外部に露出していることを特徴とする熱エネルギー貯蔵装置に関する。

#### 親水性多糖類

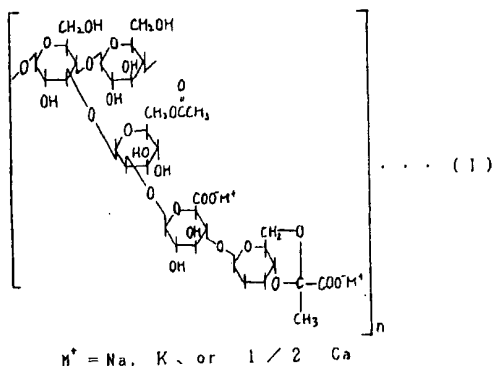
本発明の熱エネルギー貯蔵物を構成する成分の一つである親水性多糖類は、ホモ多糖類、ヘテロ多糖類あるいはこれらの誘導体といった如何なる種類でもよい。このような親水性多糖類の例としては、グルカンであるセルロース、アミロース、ラミナラン、アミロペクチン、グリコーゲン、微生物のデキストラン等、ガラクトンである寒天アガロース、メーカラゲナン、カタツムリのガラクトン等、フルクタンであるドリヤヤキクイモ根茎

のイヌリン、レバン、トリチン等、高等植物のキシラン、ゾウゲヤシや海藻あるいは酵母のマンナン、N-アセチルグルコサミンポリマーであるキチン、ポリガラクトン酸であるペクチン酸、落花生、リンゴ、テンサイのアラビナン等のホモ多糖類、あるいはこれらの誘導体、すなわちアルキル化、アセチル化、硫酸エステル化、酢酸エステル化等を行つたもの例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ジヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等を挙げることができる。又別には、D-グルコースとD-マンノースが互いに $\beta$ 1 $\rightarrow$ 4結合したグルコマンノグリカンであるコンニャクマンナン、木材のグルコマンナン、このグルコマンナン主鎖にD-ガラクトースが $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 6結合して分枝している針葉樹材のガラクトグルコマンノグリカン、グアガム(グアラン)、カラマツのアラビノガラクトグリカン、アラビアガム、トラガントガムのトラガント酸、アルギン酸、グリコサミノグリカン、ロ

ーカストビーガンガム等のヘテロ多糖類あるいはこれらの誘導体、更にヘテロ多糖の一種である細菌胞外ヘテロ多糖すなわち細菌*Xanthomonas campestris*の培地より得られるD-グルコース、D-マンノース、D-グルクロン酸を構成単位とするキサントガム、*Pseudomonas mucoid*株の培地より得られるD-マンヌロン酸、L-グルクロン酸を構成単位とするヘテロ多糖、*A. indicum*の培地より得られるD-グルクロン酸、D-グリセロール-D-マンノヘプトース、D-グルコース、D-マンノースを構成単位とする酸性ヘテロ多糖とD-グルコース、D-マンノース、L-アラビノース、L-ラムノースを構成単位とする中性ヘテロ多糖の混合物等あるいはこれらの誘導体を挙げることができる。これらの中では各種の無機塩水和物と相溶し易く、増粘効果が大きくてゲル化効果が優れ、又工業的に入手し易いことから、キサントガム、ヒドロキシエチルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシプロピル化グアガム等のヒドロキシアルキル化グアガム

が好ましく、とくにキサントガムはこれらのバランスが一番優れていて好ましい。一般的にキサントガムはケル社より「ケルトロル(KELTROL)」及び「ケルザン(KELZAN)」の商標名で市販されており、又ヒドロキシプロピル化グアガムは「ジャガー-HP-11」の商標名で市販されていて容易に入手し得る。

キサントガム(Xantan Gum)は、下記一般式(1)のような反復単位を有すると考えられ、その分子量の多くは200万~500万程度である。



本発明においては親水性多糖類として上述したものを使用できるが、これらは単独で又は2種以上混合して使用してもよい。とくにその効果が著しいキサントガムを主成分として他の多糖類を混合する系は好適である。この際混合割合はとくに制限はなく、所望の割合で混合することが可能であるが、好ましくはキサントガムが半分以上になるようにする。これらの混合物の特徴はキサントガム単独使用時よりも少ない量で済むことであり、したがって効率の高い熱エネルギー貯蔵物が得られる。

#### 無機塩水和物

無機塩水和物としては、潜熱型蓄熱剤として知られている種々のものが例示できる。具体的には硝酸リチウム3水和物( $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ )、クロム酸ナトリウム10水和物( $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ )、硫酸ナトリウム10水和物( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )、炭酸ナトリウム10水和物( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ )、リン酸水素ナトリウム12水和物( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ )、チオ硫酸ナトリウム5水和物

( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、酢酸ナトリウム3水和物( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸マグネシウム6水和物( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化マグネシウム6水和物( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化カルシウム6水和物( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、塩化ストロンチウム6水和物( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )等がある。これらは単独で使用されるほか2種以上混合して用いてもよい。

#### 熱エネルギー貯蔵物

熱エネルギー貯蔵物は前述した親水性多糖類と無機塩水和物とを混合することにより得られる。この時無機塩水和物が十分に増粘されてヒドロゲル状になり、相分離が防止されるよう、使用する無機塩水和物に応じて適宜親水性多糖類の種類を選択する。又両者の系に必要なに応じて第3成分を添加してヒドロゲル状の安定化を計つてもかまわない。このような組合せの例として、酢酸ナトリウム3水和物-キサンタンガム、酢酸ナトリウム3水和物-ヒドロキシプロピルグアガム、酢酸ナトリウム3水和物-ヒドロキシエチルセルロース、酢酸ナトリウム3水和物-キサンタンガム-ロー

カスビーンガム、硫酸ナトリウム10水和物-キサンタンガム-塩化ナトリウム等が例示できる。

親水性多糖類と無機塩水和物の混合割合は、使用する多糖の種類及び無機塩水和物の種類あるいはこれらの組合せの種類によつて異なるので一概に規定することが難しいものの、概ね親水性多糖類が1~10重量%、好ましくは2~5重量%、無機塩水和物が90~99重量%、好ましくは95~98重量%である。

以上の構成の熱エネルギー貯蔵物は、熱源を与えられることによつて無機塩水和物が融解してエネルギーを蓄積し、その後雰囲気温度が低下し無機塩水和物の融点未満になつてもヒドロゲル状となつて過冷却を保持し続け固化(結晶化)が生じないという特性を有している。

#### 結晶化剤

結晶化剤としては公知の種々のものを用いることができ、例えば水酸化ストロンチウム、ハロゲン化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、水酸化バリウム、ハロゲン化バリウム、炭酸バリウム、

チオ硫酸バリウム、硫酸バリウム、三塩化ニッケル、タルク、銅粉、ホウ砂、ホウ酸、あるいは無機塩の無水物といったものを例示できる。これらの中では、熱エネルギー貯蔵物を構成する無機塩水和物と同じ無機塩の無水物を使用するのが好ましい。

結晶化剤の働きは、熱エネルギー貯蔵物中の無機塩水和物の過冷却防止である。すなわち結晶化剤が添加されると、融解状態の無機塩水和物は融点未満になると直ちに固化し、親水性多糖類が共存していたとしてもヒドロゲル状で過冷却状態のまま安定化することはない。

#### 熱エネルギー貯蔵装置

本発明の熱エネルギー貯蔵装置は、原則的に熱エネルギー貯蔵物を充填した密閉容器と刺激体とからなる。刺激体には熱エネルギー貯蔵物及び結晶化剤とが充填されていて、その熱エネルギー貯蔵物の少なくとも一部は表面に露出しており、その露出部分が密閉容器内の熱エネルギー貯蔵物と自在に接触できるよう密閉容器に取り付けられて

いる。このような構成を採ることによつて、過冷却によつて融解した状態でヒドロゲル状になつている密閉容器内の熱エネルギー貯蔵物に対し、結晶化剤の働きによつて既に固化している刺激体内の熱エネルギー貯蔵物を任意の時点で接触させることができる。そしてこの固化している刺激体の熱エネルギー貯蔵物の接触部を核として、密閉容器内の熱エネルギー貯蔵物の固化が伝播してゆき、蓄積されている熱エネルギーを放出することとなる。この刺激体の接触時間は長時間を必要としなく、瞬間的なものでよい。

#### (実施例)

本発明の熱エネルギー貯蔵装置の一例を第一図を使用して説明する。密閉容器1内には熱エネルギー貯蔵物6が充填されている。容器上部にはバツキン2を介して管状の刺激体3がスプリング5と共に設けてある。管状刺激体の密閉容器内熱エネルギー貯蔵物と接触する側の開口部には、熱エネルギー貯蔵物6が充填されており、他の空間部には結晶化剤7が充填されている。刺激体の他の

126/ 26.3.03

特開昭61- 22194(5)

自動車エンジンの冬期プレヒーター、熱応答型ミ  
サイルの図といったものに利用できる。

開口部には栓4が取り付けられて、刺激体内の結  
晶化剤及び熱エネルギー貯蔵物が蒸発したり組成  
変化が生じないようになっている。刺激体を密閉  
容器内の熱エネルギー貯蔵物に接触させる時は、  
何らかの機械的作用により刺激体を押し下げれば  
よく、刺激体内の熱エネルギー貯蔵物が密閉容器  
内のそれに接触したらスプリング5の力学的作用  
によつて刺激体はもとの位置にもどることとなる。  
この時、密閉容器内の上部空間には水などを張り  
つめてもよい。

(発明の効果)

以上述べてきたように本発明の装置は、熱エネ  
ルギーを所望の時期にいつでも取り出すことがで  
き、又何度でも繰り返し使用でき、装置内の熱エ  
ネルギー貯蔵物は密閉された環境下にあるので組  
成変化がなく長期に亘り安定した性質を示すこと  
になる。

このような性質を利用して本発明の装置は、釣  
やダイビングといったレジャー用又はサバイバル  
用インスタントカイロ、家庭用ルームヒーター、

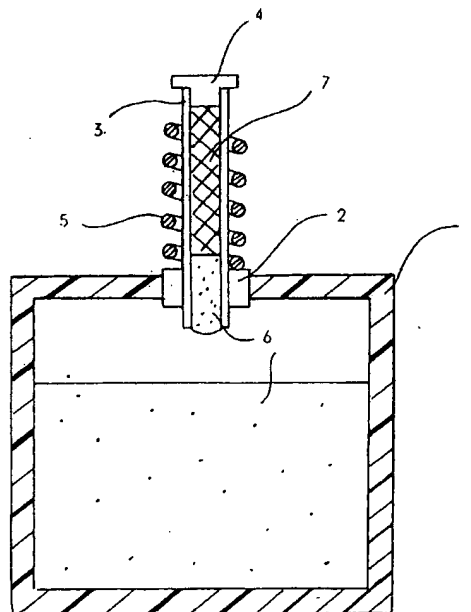
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す図である。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

第 1 図



DERWENT-ACC-NO: 1986-072345  
DERWENT-WEEK: 198611  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat energy storage tank - contains mixt. of polysaccharide and saline inorganic salt

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD[MITC]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0141446 (July 10, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 61022194 A	January 30, 1986	N/A	005	N/A
JP 91081076 B	December 26, 1991	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP61022194A	N/A	1984JP-0141446	July 10, 1984
JP91081076B	N/A	1984JP-0141446	July 10, 1984

INT-CL (IPC): C09K005/06; F28D020/00 ; F28F023/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP61022194A

BASIC-ABSTRACT: Material (6) storing thermal energy is formed by mixing hydrophilic polysaccharide (e.g. cellulose, glycogen, etc) and saline inorganic salt soln. (e.g. lithium nitrate, sodium sulphate, etc). It is charged into closed vessel (1) with installed pipelike exciter (3) in lower-portion, crystalliser (7) in upper portion, and coil-spring (5) at its ceiling-portion. Material charged in exciter is solidified by crystalliser and thermal energy is removed by pushing down exciter against coil-spring so as to bring material of exciter into contact with material of closed vessel, by making solidified material core.

USE - For portable body-heater, room-heater, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 1/1

TITLE-TERMS:

HEAT ENERGY STORAGE TANK CONTAIN MIXTURE POLYSACCHARIDE SALINE INORGANIC SALT

DERWENT-CLASS: G04 Q78

CPI-CODES: G04-B01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1744U; 1821U